

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-183530

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.CI. H05K 3/46
H05K 3/20

(21)Application number : 10-354181

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.12.1998

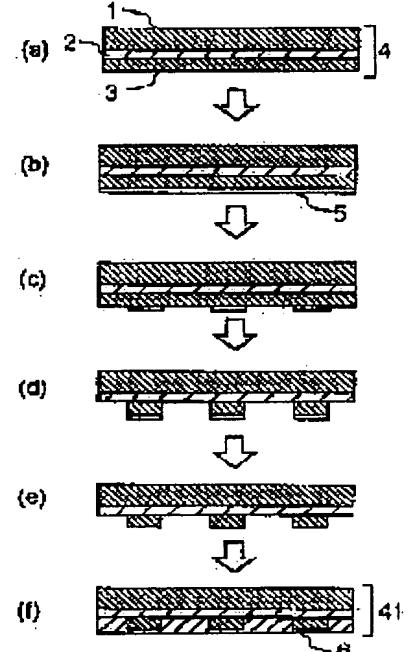
(72)Inventor : KATSUMURA NOBUHITO
NAKAMURA MASATO
ISHIHARA SHOSAKU
SENGOKU NORIO
TAGAMI BUNICHI
FUKUTOMI NAOKI

(54) GREEN SHEET WITH CONDUCTOR CIRCUIT PATTERN AND MANUFACTURE OF CERAMIC MULTILAYER WIRING BOARD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate countermeasures to a high-speed operation by reducing the resistivity of a wiring circuit pattern, and to easily obtain a conductive circuit pattern whose wiring width is 100 μm or less for facilitating a countermeasure to the high density of wiring.

SOLUTION: At the transfer of a conductive circuit pattern formed at a support 41 to a green sheet, te support 41 with the pattern is dissolved and removed through etching, so that the circuit pattern can be transferred with high accuracy and yield, while forces will not be imposed on the green sheet (the green sheet will not be deformed), or the pattern can be prevented from being dropped. The obtained green sheets 41 with the conductive circuit are overlapped so as to be mutually matched and heated and press-fit and sintered, while the contraction of overlapped ceramics in the X-Y directions is reduced, and a load is added to the Z (thickens) direction. Thus, the deviation of the connecting position of a semiconductor element with a board, or the deviation in the position of inner wirings can be prevented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The green sheet with a conductor circuit pattern with which the circuit pattern which consists of a metallic conductor through a glue line on the green sheet with which the beer hall was given and the beer hall was filled up with conductive paste was stuck.

[Claim 2] The manufacture approach of the green sheet with a conductor circuit pattern characterized by to have the process which forms the circuit pattern which consists of a conductor and prepares a base material with a conductor circuit pattern on a base material, and the process which carries out alignment of said base material with a conductor circuit pattern to the ceramic green sheet produced beforehand, sticks it by pressure through a glue line, and imprints said conductor circuit pattern on said ceramic green sheet, and to change.

[Claim 3] In the manufacture approach of a green sheet with a conductor circuit pattern of having the process which imprints a circuit pattern to a green sheet a conductor -- 1) The process in which a barrier layer is formed on a carrier layer and the circuit pattern which consists of a conductor on a barrier layer is formed and for which a base material with a conductor circuit pattern is prepared, 2) The process which applies adhesives and forms a glue line on said base material with a conductor circuit pattern, 3) The process which manufactures the green sheet which established the beer hall for interlayer connections in the green sheet which consists of glass ceramic powder and an organic binder, and filled up the beer hall with conductive paste, 4) The process which carries out alignment of the field in which the glue line of said base material with a conductor circuit pattern was formed to said green sheet, and sticks said base material with a conductor circuit pattern to a green sheet by pressure through said glue line, 5) The manufacture approach of the green sheet with a conductor circuit pattern characterized by having the process which imprints said conductor circuit pattern on a green sheet by carrying out sequential dissolution removal of the carrier layer and barrier layer which constitute a base material from said sticking-by-pressure object, and changing.

[Claim 4] The green sheet with a conductor circuit pattern with which the circuit pattern which consists of a metallic conductor by which the coat was carried out by the glue line was stuck by pressure on the green sheet with which the beer hall was given and the beer hall was filled up with conductive paste.

[Claim 5] The manufacture approach of the green sheet with a conductor circuit pattern characterized by to have the process which forms the circuit pattern which consists of a conductor and prepares a base material with a conductor circuit pattern on a base material, and the process which carry out alignment to the ceramic green sheet of said base material with a conductor circuit pattern which carried out the coat of the pattern side by the glue line at least, and was beforehand produced in said pattern side, are stuck by pressure, and imprint said pattern on a ceramic green sheet, and to change.

[Claim 6] In the manufacture approach of a green sheet with a conductor circuit pattern of having the process which imprints a circuit pattern to a green sheet a conductor -- 1) The process in which a glue line is formed on a carrier layer and the circuit pattern which consists of a conductor on a glue line is formed and for which a base material with a conductor circuit pattern is prepared, 2) The process which manufactures the green sheet which established the beer hall for interlayer connections in the green sheet which consists of glass ceramic powder and an organic binder, and filled up the beer hall with conductive paste, 3) The process stuck by pressure so that alignment of the pattern side of said base material with a conductor circuit pattern may be carried out to a green sheet and said pattern side and green sheet may touch, 4) The manufacture approach of the green sheet with a conductor circuit pattern characterized by having the process which imprints said conductor circuit pattern on a green sheet by carrying out dissolution removal of the carrier layer which constitutes a base material from said sticking-by-pressure object, and changing.

[Claim 7] a conductor according to claim 1 -- the manufacture approach of the ceramic multilayer-interconnection substrate characterized by coming to have the process which carries out alignment mutually [a green sheet with a circuit pattern] two or more sheets, and forms a layered product, and the process which carries out heating sticking by pressure of said layered product, and carries out heating sintering while applying the restraint which restricts contraction of the direction of XY side.

[Claim 8] The ceramic multilayer-interconnection substrate obtained by the manufacture approach according to claim

7.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the conductor for this invention relating to the manufacture approach of a ceramic multilayer-interconnection substrate of having used a green sheet with a conductor circuit pattern, and it, especially carrying a semiconductor chip, and constituting a functional module -- wiring -- low resistance -- a conductor -- it is related with the manufacture approach of the ceramic multilayer-interconnection substrate using the suitable green sheet with a conductor circuit pattern and suitable it for the high performance ceramic multilayer-interconnection substrate which has a circuit, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Four examples of (b) - (d) are explained below.

(b) The screen printing which forms a pattern through opening of a screen mask is used, placing conductive paste on the screen mask stretched by the screen frame as an approach of forming a conductor pattern on a green sheet, and forcing this on a substrate for a screen mask with the pressure of a squeegee conventionally. A ceramic multilayer-interconnection substrate aligns and carries out the laminating of the green sheet with these conductor patterns, and is manufactured by heating-sticking this layered product by pressure, and sintering it.

[0003] By on the other hand imprinting the metallic conductor pattern formed on the base material to a green sheet, as an approach of manufacturing a ceramic multilayer-interconnection substrate, a metallic conductor pattern is adhered to a backing sheet, heating sticking by pressure of the backing sheet with a pattern is carried out at a green sheet, it is exfoliating a backing sheet and a metallic conductor pattern is imprinted on a green sheet so that (b), for example, JP,63-99596,A, may see. It is known by sintering restricting contraction of the direction of superposition and a layered product so that those green sheets of each other may be adjusted that a ceramic multilayer-interconnection substrate will be manufactured.

[0004] Moreover, after aligning a support film with a circuit pattern, and the green sheet with which the beer hall was formed, heating sticking by pressure is carried out, a circuit pattern is imprinted to a green sheet by exfoliating a support film, and the approach of forming a beer hall electrode by plating is learned by JP,7-45955,A, for example (Ha).

[0005] Moreover, a metallic conductor pattern is formed in the high polymer film in which the thermoplastics layer was formed, heating sticking by pressure of the high polymer film with a pattern is carried out at a green sheet, and the approach by which a metallic conductor pattern is imprinted is learned for exfoliating a thermoplastics layer and a high polymer film by (d), for example, JP,7-86743,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] in order to plan densification of a multilayered ceramic substrate, high-performance-izing, and high-reliability -- a conductor -- detailed patterning and conductor of wiring -- reliable each needs low resistance-ization of wiring, and to be interconnected. However, according to the approach of above-mentioned I, by the multilayer-interconnection ceramic substrate formed using the conventional copper paste, specific resistance is larger than 2.0-4.0 micro ohm-cm and 1.7 micro ohm-cm of bulk copper, and low resistance-ization cannot be attained. the conductor by screen-stencil -- in formation, the circuit pattern with a width of face of 80 micrometers or more is called limitation, and detailed-izing of wiring is difficult.

[0007] Moreover, by the approach of RO - NI, the base material of a backing sheet is removed by exfoliation in the case of an imprint. however -- the removal by exfoliation -- the time of exfoliation -- since the reinforcement of a green sheet is weak -- a green sheet -- being extended -- causing location gap of a pattern or being torn **** -- etc. -- fault will happen. If bond strength of a base material and a pattern is made small in order to prevent this, omission of a pattern etc. will take place in the cases, such as etching of pattern formation.

[0008] Moreover, in Ha and NI, since the adhesive strength of a green sheet and a conductor is weak, especially about a detailed isolated pattern, what is not imprinted will generate it in the case of exfoliation of a base material. Moreover, if heating sticking by pressure is performed with an elevated temperature or high pressure in order to

prevent this, the fault of that a base material pastes up with a green sheet and can exfoliate, a green sheet being extended will happen.

[0009] Therefore, it is in the purpose of this invention being canceling the trouble of these conventional technique, and offering the manufacture approach of the ceramic multilayer-interconnection substrate using the green sheet with a conductor circuit pattern and it which were improved.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention persons came to complete a header and this invention for the approach of forming the detailed circuit pattern of low resistance on a green sheet with high precision by the approach explained below, as a result of inquiring wholeheartedly.

[0011] That is, the circuit pattern which consists of a conductor is formed on the base material with which the barrier layer was formed on ** carrier layer, a glue line is further formed on this circuit pattern, and it considers as a base material. Alignment is carried out to the ceramic green sheet produced beforehand through the glue line formed on this base material, and a base material is stuck to a green sheet by pressure. Thus, sequential dissolution removal of the carrier layer and barrier layer which constituted the base material from a formed sticking-by-pressure object is carried out with a solvent. A conductor circuit pattern is imprinted on a green sheet through a glue line by this, and a green sheet with a conductor circuit pattern can be formed.

[0012] Moreover, it found out that a green sheet with a conductor circuit pattern could be formed also by dissolving and removing a carrier layer from the sticking-by-pressure object which formed the circuit pattern which consists of a conductor on the base material with which the glue line was formed on ** carrier layer, carried out alignment of the ceramic green sheet beforehand produced with the pattern side in this base material with a pattern, and was formed by being stuck by pressure.

[0013] Furthermore, it found out that the high density and the highly reliable multilayer-interconnection ceramic substrate which were excellent in electrical characteristics could be manufactured by sintering piling up and carrying out heating sticking by pressure so that the green sheet with a conductor circuit pattern of each other obtained by doing in this way may be adjusted, adding a load in the direction of Z (thickness) of a sticking-by-pressure object, and restricting contraction of the XY direction.

[0014] Since the conductor circuit pattern formed of this manufacturing method is formed of etching or plating of a metal membrane etc., the irregularity of wiring after printing called the remains of a mesh generated to the pattern formed with screen printing does not occur. Moreover, since it is formed from a bulk metal, by the multilayer-interconnection ceramic substrate formed using the conventional copper paste, 1.7micro ohm-cm of bulk copper and low resistance-ization can plan [specific resistance] to 2.0-4.0micro ohm-cm, for example. Since these patterns are formed of a photolithography, they can make line breadth detailed and can make a cross-section configuration a rectangle further. This shows that it is easy to carry out detailed-ization of the wiring width of face in the XY direction, maintaining resistance (cross section) in wiring.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Below, the detail of this invention is explained. First, the approach of the above-mentioned ** is explained. The barrier layer which consists of a different metal from a carrier layer is formed on the monotonous carrier layer which consists of giant molecules, such as metals, such as Cu, or polyvinyl alcohol. When a carrier layer is a metal, a barrier layer is plating and, in the case of a macromolecule, is formed by attachment.

[0016] furthermore, a different metal from a barrier layer on a barrier layer -- a conductor -- a circuit patterned layer is formed. a conductor -- formation of a circuit patterned layer is possible by the general pattern formation approach by etching after the exposure which forms a metal membrane all over a barrier layer top with plating, and minds the resist stratification and a mask, and development. moreover, the thing for which a plating resist layer is formed on a barrier layer, a metalized pattern is formed with plating after exposure through a mask, and development as other approaches, and a plating resist is removed -- a barrier layer top -- a conductor -- there is also the approach of forming a circuit patterned layer.

[0017] a conductor -- before forming a circuit pattern, surface treatment according a pattern to roughening processing etc. may be performed behind. In addition, a carrier layer has desirable 10-500 micrometers. When smaller than 10 micrometers, it is inferior to handling nature, and when larger than 500 micrometers, time amount is taken too much in the case of carrier layer removal, and it is inferior to productivity. The metal whose selective etching is a different metal kind from a barrier layer as such a carrier layer, and is possible in a carrier layer / barrier layer is good, for example, Cu, nickel, etc. can be used.

[0018] Moreover, a barrier layer has desirable 10 micrometers or less. When larger than 10 micrometers, time amount is taken in the case of barrier layer removal, and it is inferior to productivity. The metal whose selective etching is a different metal kind from a carrier layer as such a barrier layer, and is possible in a carrier layer / barrier layer is good, for example, Cu etc. can be used, when a carrier layer is Cu and nickel and a carrier layer are nickel.

[0019] next, a conductor -- a glue line is formed on a circuit pattern. adhesives -- the time of an imprint -- a conductor

-- it imprints to a circuit pattern, simultaneously a green sheet. moreover, a conductor -- since a debinder is carried out by the pyrolysis when sintering the layered product of a green sheet with a circuit pattern, as a glue line, the good thing of pyrolysis nature is desirable, for example, olefin system resin, such as styrene resin, such as methacrylic ester system resin, such as a polymethyl methacrylate, polymethacrylic acid ethyl, polymethacrylic acid propyl, and polymethacrylic acid butyl, polystyrene, and Pori alpha methyl styrene, polypropylene, and a polyisobutylene, these copolymers, etc. are mentioned.

[0020] a conductor -- a film with adhesives thin as the formation approach of the glue line to a circuit pattern top -- a conductor -- there is the approach of sticking by pressure and forming on a circuit pattern. Moreover, it may dissolve in an organic solvent etc., it may apply and dry, and adhesives may be formed. The method of application is not limited by the approach of a spin coat, a doctor blade, screen-stencil, gravure, Toppan Printing, etc.

[0021] Moreover, when the approach of the above-mentioned ** is explained and a carrier layer is a glue line, an incompatible giant molecule, or a metal, there may not be especially a barrier layer. namely, the monotonous carrier layer top which consists of macromolecules, such as metals, such as Cu, or a polyvinyl pyrrolidone, -- a glue line -- forming -- a conductor -- a circuit patterned layer is formed. a conductor -- a circuit patterned layer is formed by sticking the metal membrane for pattern formation on a glue line. or the sequence to form -- reverse -- carrying out -- a conductor -- a carrier layer may be formed after forming a glue line on a circuit patterned layer. Pattern NINGU is possible by the general pattern formation approach by etching after exposure through the resist stratification to a patterned layer top, and a mask, and development. As a glue line in this case, the same thing as the case of ** again as a carrier layer From the field of the metal of Cu, nickel, Cr, Fe, etc. which can be etched, the high polymer film which dissolves with a glue line and is not unified and which is generally used especially environmental correspondence, and safety In the case of etching (carrier layer removal), the water-soluble thing which can use not an organic solvent but water is desirable, and polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyethylene oxide, the Pori (meta) acrylic acids, these copolymers, etc. are mentioned.

[0022] on the other hand -- the above -- a conductor -- the green sheet which has a circuit pattern imprinted is fabricated by the conventional method. For example, wet blending of the ceramic dispersion liquid to which mean particle diameter serves as the ceramic powder 100 weight section which is 50.0 micrometers or less, and a solvent from ceramic powder in a dispersant if needed is carried out for 1 to 5 hours using a ball mill, then 2-30 weight section addition of the organic binder for ceramic shaping is carried out, wet blending is performed further for at least 5 hours or more, and a ceramic precursor constituent is manufactured. After passing this through a degassing process, a green sheet is fabricated at the cast temperature of 120 degrees C with a doctor blade method etc. from a room temperature. Especially a process is not restricted.

[0023] A green sheet with a thickness of 0.05-2mm obtained is cut in predetermined magnitude (for example, 10-250mmx10-250mm angle), and a beer hall is pierced to a required layer and a position. The conductive paste which used one or more kinds of conductors, such as W (melting point of 3410 degrees C), Mo (melting point of 2620 degrees C), Ag (melting point 961.9), Au (melting point of 1064 degrees C), Pt (melting point of 1769 degrees C), Pd (melting point of 1554 degrees C), Cu (1083.4 degree C melting point), and nickel (melting point of 1453 degrees C), as the principal component is embedded in this pierced beer hall. Thus, the green sheet made up for is manufactured.

[0024] As ceramic powder which is 50.0 micrometers or less, the mean particle diameter used for this invention is chosen from aluminum2O3, SiO2, 3aluminum2O3, SiO2 and PbO, aluminum2O3 and MgO, B-2s O3, CaO, BaO, ZrO2, and ZnO, Na2O, K2O, Li2O, etc. from at least one or more sorts, for example.

[0025] If it says in detail, furthermore, an alumina (aluminum 2O3), a mullite (3aluminum2O3 and 2SiO2), Among cordierites (2MgO, 2aluminum2O3, and 5SiO2), at least a kind of ceramic powder, It is chosen out of at least one or more sorts of glass ceramic powder among borosilicate glass, such as a SiO2-B-2O3-Na2O system and SiO2-B-2O3-K2O system, a SiO2-B-2O3-Li2O system, and a SiO2-B-2O3-ZnO system. Moreover, it is desirable that these glass ceramics are the amorphous nature or the crystalline glass ceramics which can be calcinated at low temperature from the melting point, such as Cu, Ag, and Au, and the component which a cristobalite cannot generate easily after sintering is desirable. As for this ceramic particle, the thing of a globular shape and the letter of grinding etc. is used. When you need detailed through hole processing, generally the mean particle diameter of the ceramic powder for green sheets has still more preferably desirable 5 micrometers or less 10 micrometers or less.

[0026] what dissolves or distributes a binder as a solvent used for this invention -- it is -- at least -- the organic solvent more than a kind or water, and water -- and it is chosen out of the organic solvent more than a kind at least.

[0027] The dispersant for ceramics is used if needed, and ceramic powder is made hard to condense and it makes a flow of a slurry easy. The dispersant for ceramics adds and uses ceramic powder for the solution dissolved or distributed to the solvent.

[0028] next, a conductor -- a base material with a circuit pattern, and a conductor -- a stopgap green sheet is stuck by pressure by predetermined temperature and the pressure after alignment through said glue line. Cover the green sheet side and side face of this sticking-by-pressure object with a fixture etc., it is made for an etching reagent not to invade,

and a barrier layer is not affected by a sticking-by-pressure object, but a carrier layer is dissolved and removed by the approach of immersion, a paddle, a spray, etc. with the etching reagent which dissolves only a carrier layer.

[0029] Next, it dries, after carrying out the rinse of this bywater. furthermore, a conductor -- a circuit patterned layer is not affected, but a carrier layer is dissolved and removed by the approach of immersion, a paddle, a spray, etc. with the etching reagent which dissolves only a barrier layer. Bywater, a rinse and after drying, a fixture is removed, and this is cut in predetermined magnitude.

[0030] Moreover, when there is no barrier layer, only removal of a carrier layer is required.

[0031] In this way, the laminating of dozens of layers is carried out from the several layers green sheet by which circuit formation was carried out, and heat press sticking by pressure is carried out by the temperature of 80-150 degrees C, the pressure 10 - 300 Kgf/cm². The obtained layered product is cut so that it may become a predetermined configuration and magnitude. this -- the above -- the class of conductor -- burning temperature -- differing (it calcinating below with the melting point of a conductor generally) -- it calcinates, applying the force which restrains the direction of a field, i.e., while adding a load in the thickness direction. the above -- although burning temperature changes with classes of conductor, a multilayer-interconnection ceramic substrate is manufactured by calcinating in air or a nonreducible ambient atmosphere.

[0032] Although the example of invention is shown below, this invention is not limited to this.

[0033]

[Example] <Examples 1-3> (conductor production of a base material with a circuit) It explains with reference to drawing 1. carrier layer 1 / barrier layer 2 produced with the electrolytic decomposition process of 210mm angle shown in drawing 1 (a) / conductor -- the circuit patterned layer 3 on the patterned layer of the base material 4 which is the metallic foil of three layers which is Cu/nickel/Cu (thickness: 35 micrometers / 1 micrometer / 5 micrometers) Exposure of a photosensitive dry film the photosensitive dry film 5 -- laminating -- (b) and a predetermined conductor -- so that it may become a circuit pattern It etched so that it might be set to the wiring width of face 50 and 40 or 30 micrometers through development, a rinse, and the process (c) to dry with the etching reagent which uses an ammonium chloride as a principal component at 50 degrees C of solution temperature (d). thus, a conductor -- (e) which produced the base material 41 with a circuit pattern.

[0034] Next, the glue line was formed on the pattern. The butyl alcohol solution of concentration 30wt% polymethacrylic acid butyl was applied with the doctor blade method as adhesives, and the glue line 6 with a thickness of 20 micrometers was formed by drying (f).

[0035] (Production of a green sheet) It explains with reference to drawing 2 .

[0036] As powder for glass ceramic green sheets, as a whole presentation, borosilicate glass (2 84% [of SiO₂], B-2O₃ 9%, K₂O 4%, and aluminum₂O₃ 3%) 50wt%, The ceramic powder 100 weight section with a mean particle diameter of 5 micrometers or less which has a mullite 50wt% component, Butyl alcohol, the isobutyl-methyl-ketone solvent 150 weight section, the polymethacrylic acid butyl 8 weight section, and a plasticizer were added, and this was kneaded for 24 hours with the ball mill 7 using the lined vessel made from an alumina, and the ball made from an alumina (g).

[0037] Thus, after producing the slurry 8 which is a ceramic precursor constituent, degassing was carried out by reduced pressure after this. Furthermore, vacuum concentration adjusted the viscosity of a slurry 8 and it was referred to as 1000-5000cP, and using doctor blade mold cast equipment 9, it applied on polyester film, and dried at 100 degrees C, and the green sheet 10 was produced (h).

[0038] This green sheet was cut on the 210mmx210mm square using punch metal mold, and the hole for a guide was given. then, the hole 11 for this guide -- using -- a green sheet -- fixing -- punch (12) -- (i) which pierced the beer hall 13 in the predetermined location by law.

[0039] The beer hall of a green sheet was filled up with the copper paste 14 which consists of the 100 weight sections, ethyl cellulose 2 weight section, 2 and 2, and 4-trimethyl pentanediol MONOISOBUTYL rate 10 weight section in the end of *****, and the stopgap green sheet 101 was produced (j).

[0040] (Conductor production of a green sheet with a circuit) It explains with reference to drawing 3 - drawing 4 . the conductor of the beer hall section of the stopgap green sheet 101, and the above -- a conductor -- (k) which carried out alignment bundle ***** (80 degrees C) sticking by pressure (pressure: 50 Kgf/cm²) so that it might connect with some base materials 41 with a circuit pattern, and acquired the sticking-by-pressure object. the etching reagent 17 which uses an ammonium chloride as a principal component from the bottom by the spray as the frame 16 made from the polyester for etching is stuck, a carrier side is turned downward and it is shown in this sticking-by-pressure object at (l) -- spraying -- Cu carrier layer 1 -- the dissolution -- removing -- water -- a rinse -- it dried. furthermore, the etching reagent 18 which uses a nitric acid as a principal component -- the same -- nickel barrier ***** (m) and nickel barrier layer -- the dissolution -- removing -- water -- a rinse -- it dried. a sticking-by-pressure object -- a 200mmx200mm angle -- cutting -- from a frame -- detaching -- a conductor -- (n) which produced the green sheet 102 with a circuit.

[0041] (Manufacture of a ceramic multilayer-interconnection substrate) a conductor -- (o) which carried out [the green sheet 102 with a circuit] the laminating of the 40 sheets in all for the location of the hole 11 for a guide, and performed heat press sticking by pressure by the pressure of 130 degrees C and 120 Kgf/cm². Cutting the obtained layered product 103 in a required configuration, considering as the green sheet layered product of a 150mmx150mm angle, and adding a load in the thickness direction of a sticking-by-pressure object It performed 850 degrees C and the debinder of 12 hours and calcinated at 950-1000 degrees C continuously in the mixed ambient atmosphere firing furnace of a nitrogen-steam for 2 hours, and the 120mmx120mm angle and the ceramic multilayer-interconnection substrate 104 with a thickness of 7mm were manufactured by grinding cutting and a front rear face for a side face (p). [0042] (Evaluation) About the substrate after sintering, wiring width of face, wiring thickness (substrate cross-section measurement), an imprint condition, specific resistance (4 terminal method measurement), and an open-circuit incidence rate (existence of a flow) were measured. The result is shown in Table 1.

[0043] <Examples 4-6> (conductor production of a base material with a circuit) It explains with reference to drawing 5 . In the nickel foil (barrier layer) 19 with a thickness of 5 micrometers, the film 20 of polyvinyl alcohol with a thickness of 100 micrometers (carrier layer), The photosensitive dry film 21 is laminated for anti-***** of nickel foil (q). pass exposure, development, a rinse, and a desiccation process in a photosensitive dry film -- the conductor which has the wiring width of face 50 and a 40 or 30-micrometer pattern by performing Cu plating by using nickel foil as the electric conduction film further, and removing a photosensitive dry film completely -- (r) which produced the base material with a circuit pattern. Next, the glue line 22 was formed like the example 1 on the pattern (s).

[0044] (Production of a green sheet) It experimented like the example 1 and the green sheet was produced.

[0045] (Conductor production of a green sheet with a circuit) the conductor of the beer hall section of a green sheet, and the above -- a conductor -- alignment bundle ***** (80 degrees C) sticking by pressure (pressure: 50 Kgf/cm²) was carried out so that it might connect with some base materials with a circuit pattern, and the sticking-by-pressure object was acquired. the frame made from the polyester for etching is stuck on this sticking-by-pressure object, a carrier side is turned downward, and it is shown in drawing -- as -- a spray -- from the bottom -- spraying -- the carrier layer of polyvinyl alcohol -- the dissolution -- removing -- water -- a rinse -- it dried. furthermore, the etching reagent which uses a nitric acid as a principal component -- the same -- nickel barrier ***** and nickel barrier layer -- the dissolution -- removing -- water -- a rinse -- it dried. a sticking-by-pressure object -- a 200mmx200mm angle -- cutting -- from a frame -- detaching -- a conductor -- the green sheet with a circuit was produced.

[0046] (Manufacture of a ceramic multilayer-interconnection substrate) an example 1 -- the same -- carrying out -- an experiment -- carrying out -- a conductor -- the ceramic multilayer-interconnection substrate was produced from the green sheet with a circuit. Many physical properties are shown in Table 1.

[0047] <Examples 7-9> (conductor production of a base material with a circuit) It explains with reference to drawing 6 .

[0048] The butyl alcohol solution of concentration 30wt% polymethacrylic acid butyl was applied with the doctor blade method as adhesives on the Cu foil (carrier layer) 23 with a thickness of 35 micrometers, and the glue line 24 with a thickness of 20 micrometers was formed by drying (t). on this glue line, the Cu foil (patterned layer) 25 with a thickness of 12 micrometers and on it, laminate the photosensitive dry film 26 in coincidence, and pass exposure, development, a rinse, and a desiccation process in (u) and a photosensitive dry film -- etching so that it may be set to the wiring width of face 50 and 40 or 30 micrometers with the etching reagent which uses an ammonium chloride as a principal component at 50 degrees C of solution temperature -- a conductor -- (v) which produced the base material with a circuit.

[0049] (Production of a green sheet) It experimented like the example 1 and the green sheet was produced.

[0050] (Conductor production of a green sheet with a circuit) the conductor of the beer hall section of a green sheet, and the above -- a conductor -- the location bubble was carried out, heating (80 degrees C) sticking by pressure (pressure: 50 Kgf/cm²) was carried out so that it might connect with some base materials with a circuit pattern, and the sticking-by-pressure object was acquired. the etching reagent which uses an ammonium chloride as a principal component as the frame made from the polyester for etching is stuck on this sticking-by-pressure object, a carrier side is turned downward and it is shown in drawing -- a spray -- from the bottom -- spraying -- Cu carrier layer -- the dissolution -- removing -- water -- a rinse -- it dried. a sticking-by-pressure object -- a 200mmx200mm angle -- cutting -- from a frame -- detaching -- a conductor -- the green sheet with a circuit was produced.

[0051] (Manufacture of a ceramic multilayer-interconnection substrate) an example 1 -- the same -- carrying out -- an experiment -- carrying out -- a conductor -- the ceramic multilayer-interconnection substrate was produced from the green sheet with a circuit. Many physical properties are shown in Table 1.

[0052] <Example 1 of a comparison> The glass ceramic green sheet produced in the example 1 was cut on the 210mmx210mm square using punch metal mold, and the hole for a guide was given. Then, the green sheet was fixed using the hole for this guide, and the beer hall was pierced in the predetermined location by the punching method. The beer hall of a green sheet was filled up with the copper paste which consists of the 100 weight sections, ethyl cellulose

2 weight section, 2 and 2, and 4-triethyl pentanediol MONOISOBUTYL rate 10 weight section in the end of ***. [0053] Next, the copper paste was used for the green sheet front face, and the circuit pattern was formed in it with screen printing, thus, a conductor with a wiring width of face [of 80 micrometers], and a wiring thickness of 20 micrometers -- the laminating of the 40 sheets in all was carried out [the green sheet by which circuit formation was carried out] for the hole site for a guide, and heat press sticking by pressure was performed by the pressure of 130 degrees C and 120 Kgf/cm².

[0054] Cutting the obtained layered product in a required configuration, considering as the green sheet layered product of a 150mmx150mm angle, and adding a load in the thickness direction of a sticking-by-pressure object It performed 850 degrees C and the debinder of 12 hours and calcinated at 950-1000 degrees C continuously in the mixed ambient atmosphere firing furnace of a nitrogen-steam for 2 hours, and the 120mmx120mm angle and the multilayer-interconnection ceramic substrate with a thickness of 7mm were manufactured by grinding cutting and a front rear face for a side face.

[0055] About the substrate after sintering, wiring width of face, wiring thickness (substrate cross-section measurement), an imprint situation, specific resistance (4 terminal method measurement), and an open-circuit incidence rate (existence of a flow) were measured. The result is shown in Table 1.

[0056] <Example 2 of a comparison> (conductor production of a green sheet with a circuit) The 10wt% polyvinylbutyral solution was coated on the polyethylene terephthalate base material, and copper foil of 12 micrometers of thickness was laminated.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-183530
(P2000-183530A)

(43)公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51)Int.Cl. ⁷ H 05 K 3/46 3/20	識別記号 F I H 05 K 3/46 3/20	テーマコード ⁸ (参考) H 5 E 3 4 3 A 5 E 3 4 6
---	------------------------------------	--

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平10-354181	(71)出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日 平成10年12月14日 (1998.12.14)	(71)出願人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
	(72)発明者 勝村 宣仁 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内
	(74)代理人 100061893 弁理士 高橋 明夫 (外1名)
	最終頁に続く

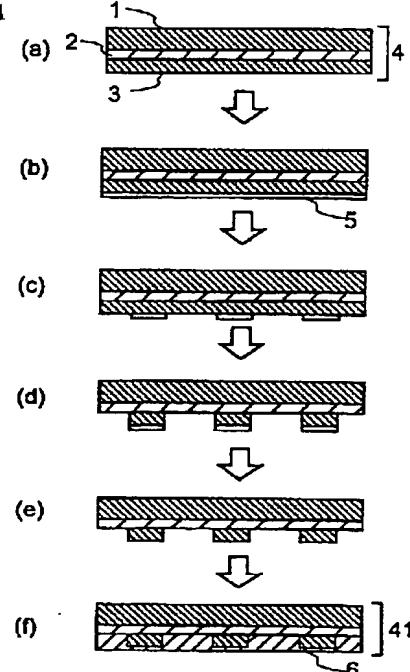
(54)【発明の名称】導電体回路パターン付グリーンシート及びそれを用いたセラミック多層配線基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】配線回路パターンの比抵抗を小さくして高速化に対応でき、また、配線の高密度化に対応できる配線幅100μm以下の導電体回路パターンが容易に得られる改良された導電体回路パターン付グリーンシート及びそれを用いたセラミック多層配線基板の製造方法を実現する。

【解決手段】支持体に形成された導電体回路パターンをグリーンシートに転写する際に、パターン付支持体をエッチングにより溶解、除去することにより、グリーンシートに力がかかることなく(グリーンシートが変形することなく)、パターンの脱落等もなく、高精度に歩留りよく転写できる。得られた導電体回路付グリーンシートを互いに整合するように重ね合わせて加熱圧着し、重ね合わせセラミックのXY方向の収縮を制限し、Z(厚さ)方向に荷重を加えながら焼結しているために、半導体素子の基板へ接続位置のずれ、内部配線の位置ずれがない。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】ビアホールを施し、ビアホールに導体ペーストが充填されたグリーンシート上に、接着層を介して金属導体からなる回路パターンが貼付された導電体回路パターン付グリーンシート。

【請求項2】支持体上に導電体からなる回路パターンを形成して導電体回路パターン付支持体を準備する工程と、前記導電体回路パターン付支持体を接着層を介して、予め作製されたセラミックグリーンシートと位置合わせして圧着し、前記導電体回路パターンを前記セラミックグリーンシート上に転写する工程とを有して成ることを特徴とする導電体回路パターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項3】導電体回路パターンをグリーンシートに転写する工程を有する導電体回路パターン付グリーンシートの製造方法において、

1) キャリア層上にバリア層を形成し、バリア層上に導電体からなる回路パターンを形成して導電体回路パターン付支持体を準備する工程と、

2) 前記導電体回路パターン付支持体上に接着剤を塗布して接着層を形成する工程と、

3) ガラスセラミック粉末と有機バインダからなるグリーンシートに層間接続用ビアホールを設け、そのビアホールを導体ペーストで充填したグリーンシートを製造する工程と、

4) 前記導電体回路パターン付支持体の接着層が形成された面を前記グリーンシートに位置合わせて前記接着層を介して前記導電体回路パターン付支持体をグリーンシートに圧着する工程と、

5) 前記圧着体から支持体を構成するキャリア層、バリア層を順次溶解除去することにより前記導電体回路パターンをグリーンシート上に転写する工程とを有して成ることを特徴とする導電体回路パターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項4】ビアホールを施し、ビアホールに導体ペーストが充填されたグリーンシート上に、接着層でコートされた金属導体からなる回路パターンが圧着された導電体回路パターン付グリーンシート。

【請求項5】支持体上に導電体からなる回路パターンを形成して導電体回路パターン付支持体を準備する工程と、前記導電体回路パターン付支持体の少なくともパターン面を接着層でコートし、前記パターン面を予め作製されたセラミックグリーンシートと位置合わせて圧着して前記パターンをセラミックグリーンシート上に転写する工程とを有して成ることを特徴とする導電体回路パターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項6】導電体回路パターンをグリーンシートに転写する工程を有する導電体回路パターン付グリーンシートの製造方法において、

1) キャリア層上に接着層を形成し、接着層上に導電体

からなる回路パターンを形成して導電体回路パターン付支持体を準備する工程と、

2) ガラスセラミック粉末と有機バインダからなるグリーンシートに層間接続用ビアホールを設け、そのビアホールを導体ペーストで充填したグリーンシートを製造する工程と、

3) 前記導電体回路パターン付支持体のパターン面をグリーンシートに位置合わせて前記パターン面とグリーンシートとが接するように圧着する工程と、

10 4) 前記圧着体から支持体を構成するキャリア層を溶解除去することにより前記導電体回路パターンをグリーンシート上に転写する工程とを有して成ることを特徴とする導電体回路パターン付グリーンシートの製造方法。

【請求項7】請求項1記載の導電体回路パターン付グリーンシートの複数枚を互いに位置合わせて積層体を形成する工程と、前記積層体を加熱圧着して、XY面方向の収縮を制限する拘束力を加えながら加熱焼結する工程とを有してなることを特徴とするセラミック多層配線基板の製造方法。

20 【請求項8】請求項7記載の製造方法により得られたセラミック多層配線基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電体回路パターン付グリーンシート及びそれを用いたセラミック多層配線基板の製造方法に係り、特に半導体チップを搭載して機能モジュールを構成するための導電体配線が低抵抗導電回路を有する高性能セラミック多層配線基板及びその製造方法に好適な導電体回路パターン付グリーンシート及びそれを用いたセラミック多層配線基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】以下に(イ)～(ニ)の四つの例について説明する。

(イ) 従来、グリーンシート上に導電体パターンを形成する方法として、スクリーン枠に張られたスクリーンマスク上に導体ペーストを置き、これをスキージの圧力によりスクリーンマスクを基板に押しつけながら、スクリーンマスクの開口部を通してパターンを形成するスクリーン印刷法が用いられている。セラミック多層配線基板は、これら導電体パターン付グリーンシートを位置合せして積層し、この積層体を加熱圧着、焼結することにより製造されている。

【0003】一方、支持体上に形成された金属導体パターンをグリーンシートに転写することによりセラミック多層配線基板を製造する方法としては、(ロ) 例えれば特開昭63-99596号公報に見られるように、裏打ちシートに金属導体パターンを付着し、そのパターン付裏打ちシートをグリーンシートに加熱圧着し、裏打ちシートを剥離することで、金属導体パターンがグリーンシート上に転

写される。それらのグリーンシートを互いに整合するよう重ね合わせ、積層体の方向の収縮を制限しながら焼結することによって、セラミック多層配線基板が製造されることが知られている。

【0004】また、(ハ) 例えば特開平7-45955号公報には、配線パターン付支持フィルムとビアホールが形成されたグリーンシートを位置合せしてから加熱圧着し、支持フィルムを剥離することで配線パターンをグリーンシートに転写し、メッキによりビアホール電極を形成する方法が知られている。

【0005】また、(ニ) 例えば特開平7-86743号公報には、熱可塑性樹脂層を形成した高分子フィルムに金属導体パターンを形成し、そのパターン付高分子フィルムをグリーンシートに加熱圧着し、熱可塑性樹脂層と高分子フィルムを剥離することで、金属導体パターンが転写される方法が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】多層セラミック基板の高密度化、高性能化と高信頼性を図るためにには、導体配線の微細パターン化及び導体配線の低抵抗化と信頼性のある個々の相互接続が必要である。しかしながら、上記イ) の方法によると例えば従来の銅ペーストを用いて形成した多層配線セラミック基板では比抵抗が $2.0 \sim 4.0 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ とバルク銅 $1.7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きく、低抵抗化が図れない。スクリーン印刷による導体形成では、幅 $80 \mu \text{m}$ 以上の配線パターンが限界と言われており、配線の微細化が困難である。

【0007】また、ロ) ～ニ) の方法では、転写の際、剥離によって裏打ちシートの支持体を取り除いている。しかし、剥離による除去では、剥離の際にグリーンシートの強度が弱いためグリーンシートが伸びてパターンの位置ズレを起こしたり、破れたり等の不具合が起こってしまう。これを防ぐために支持体とパターンの接着強度を小さくすると、パターン形成のエッチング等の際、パターンの脱落等が起こってしまう。

【0008】また、ハ) 、ニ) では、グリーンシートと導体の接着力は弱いため、支持体の剥離の際、特に微細な孤立パターンについては、転写されないものが発生してしまう。また、これを防ぐために高温又は高圧で加熱圧着を行うと、支持体がグリーンシートと接着して剥離できない、グリーンシートが伸びてしまう等の不具合が起こってしまう。

【0009】したがって、本発明の目的はこれら従来技術の問題点を解消することにあり、改良された導電体回路パターン付グリーンシート及びそれを用いたセラミック多層配線基板の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは鋭意検討した結果、以下に説明する方法により低抵抗の微細な回路パターンを高精度にグリーンシート上に形成する

方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、①キャリア層上にバリア層が形成された支持体上に導電体から成る回路パターンを形成し、さらにこの回路パターン上に接着層を形成して支持体とする。この支持体上に形成された接着層を介して、予め作製されたセラミックグリーンシートと位置合わせして支持体をグリーンシートに圧着する。このようにして形成された圧着体から支持体を構成したキャリア層、バリア層を溶剤で順次溶解除去する。これにより接着層を介して導電体回路パターンがグリーンシート上に転写され導電体回路パターン付グリーンシートが形成出来る。

【0012】また、②キャリア層上に接着層が形成された支持体上に導電体から成る回路パターンを形成し、このパターン付支持体を、パターン面と予め作製されたセラミックグリーンシートとを位置合わせて圧着して形成された圧着体からキャリア層を溶解して除去することによっても導電体回路パターン付グリーンシートが形成出来ることを見出した。

【0013】更に、このようにして得られた導電体回路パターン付グリーンシートを互いに整合するように重ね合わせて加熱圧着し、圧着体のZ(厚さ)方向に荷重を加え、XY方向の収縮を制限しながら焼結することによって、電気的特性の優れた高密度、高信頼性の多層配線セラミック基板が製造出来ることを見出した。

【0014】本製造法により形成された導電体回路パターンは金属膜のエッチングまたはメッキ等により形成されるので、スクリーン印刷法で形成されるパターンに発生するメッシュ跡と称される印刷後配線の凹凸が発生しない。また、バルク金属から形成されるので、例えば、従来の銅ペーストを用いて形成した多層配線セラミック基板では比抵抗が $2.0 \sim 4.0 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ に対し、バルク銅 $1.7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ と低抵抗化が図ることができる。これらパターンはフォトリソグラフィにより形成されるので、線幅を微細にでき、更に、断面形状を矩形にすることができる。これは、配線の場合、抵抗(断面積)を維持しながら、XY方向での配線幅の微細化をすることが容易であることを示す。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の詳細を説明する。先ず、上記①の方法について説明する。Cu等の金属、またはポリビニルアルコール等の高分子から成る平板のキャリア層上に、キャリア層とは異なる金属からなるバリア層を形成する。キャリア層が金属の場合には、バリア層はメッキ法で、また、高分子の場合には貼付けにより形成する。

【0016】更に、バリア層上に、バリア層とは異なる金属で導電体回路パターン層を形成する。導電体回路パターン層の形成は、メッキ法によりバリア層上全面に金属膜を形成し、レジスト層形成、マスクを介しての露光、現像の後にエッチングによる一般的なパターン形成方法に

より可能である。また、他の方法として、バリア層上にメッキレジスト層を形成し、マスクを介しての露光、現像の後、メッキ法により金属のパターンを形成し、メッキレジストを除去することで、バリア層上に導体回路パターン層を形成する方法もある。

【0017】導体回路パターンを形成する前、もしくは後にパターンを、粗化処理等による表面処理を行っても良い。尚、キャリア層は、10～500μmが望ましい。10μmよりも小さいとハンドリング性に劣り、500μmよりも大きいとキャリア層除去の際に時間がかかり過ぎて、生産性に劣る。このようなキャリア層としては、バリア層と異なる金属種で、キャリア層／バリア層で選択エッチングができる金属がよく、例えば、Cu、Ni等が使用できる。

【0018】また、バリア層は、10μm以下が望ましい。10μmよりも大きいとバリア層除去の際に時間がかかり、生産性に劣る。このようなバリア層としては、キャリア層と異なる金属種で、キャリア層／バリア層で選択エッチングができる金属がよく、例えば、キャリア層がCuの場合にはNi、キャリア層がNiの場合にはCu等が使用できる。

【0019】次に、導体回路パターン上に接着層を形成する。接着剤は、転写の際に導体回路パターンと同時にグリーンシートへ転写される。また、導体回路パターン付グリーンシートの積層体を焼結する時に熱分解により脱バインダされるため、接着層としては熱分解性の良いものが望ましく、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル系樹脂、ポリスチレン、ポリα-メチルスチレン等のスチレン系樹脂、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等のオレフィン系樹脂、これらの共重合体等が挙げられる。

【0020】導体回路パターン上への接着層の形成方法としては、接着剤の薄いフィルムを導体回路パターン上に圧着して形成する方法がある。また、接着剤を有機溶剤等に溶解し、塗布、乾燥して形成しても良い。塗布方法は、スピンドルコート、ドクターブレード、スクリーン印刷、グラビア印刷、凸版印刷等の方法により、限定されるものではない。

【0021】また、上記②の方法について説明すると、キャリア層が接着層と相溶しない高分子、又は金属である場合には、バリア層は特に無くても良い。即ち、Cu等の金属、またはポリビニルピロリドン等の高分子から成る平板のキャリア層上に、接着層を形成し、導体回路パターン層を形成する。導体回路パターン層は、接着層上にパターン形成用金属膜を貼付けることにより形成する。または、形成する順序を逆にし、導体回路パターン層上に接着層を形成してからキャリア層を形成しても良い。パターンニングは、パターン層上へのレジスト層形成、マスクを介しての露光、現像の後にエッチングによ

る一般的なパターン形成方法により可能である。この場合の接着層としては、①の場合と同様のものが、また、キャリア層としては、Cu、Ni、Cr、Fe等のエッチング可能な金属や、接着層と相溶して一体化しない一般に使用される高分子フィルム、特に環境対応、安全性の面からは、エッチング（キャリア層除去）の際、有機溶剤でなく水を使用することのできる水溶性のものが好ましく、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリ（メタ）アクリル酸や、これらの共重合体等が挙げられる。

【0022】一方、上記導体回路パターンを転写されるグリーンシートは常法により成形される。例えば、平均粒径が50.0μm以下であるセラミック粉末100重量部と、溶剤と、必要に応じて分散剤をセラミック粉末とからなるセラミック分散液をボールミルを用いて1～5時間湿式混合し、次にセラミック成形用有機バインダを2～30重量部添加し、更に湿式混合を少なくとも5時間以上行ない、セラミック前駆体組成物を製造する。これを、脱泡工程を経たのち、室温から120℃のキャスト温度でドクターブレード法等によってグリーンシートを成形する。製法は特に制限されるものではない。

【0023】得られた厚さ0.05～2mmのグリーンシートを所定の大きさ（例えば、10～250mm×10～250mm角）に切断し、必要な層、所定の位置にビアホールを打ち抜く。この打ち抜かれたビアホールに、例えば、W（融点3410℃）、Mo（融点2620℃）、Ag（融点961.9）、Au（融点1064℃）、Pt（融点1769℃）、Pd（融点1554℃）、Cu（融点1083.4℃）、Ni（融点1453℃）等の一種類以上の導体を主成分とした導体ペーストを埋め込む。この様にして穴埋めされたグリーンシートが製造される。

【0024】本発明に用いられる平均粒径が50.0μm以下であるセラミック粉末としては、例えば、Al₂O₃、SiO₂、3Al₂O₃·SiO₂、PbO、Al₂O₃·MgO、B₂O₃、CaO、BaO、ZrO₂、ZnO、Na₂O、K₂O、Li₂O等から少なくとも1種以上より選ばれたものである。

【0025】更に詳しく言えば、アルミナ（Al₂O₃）、ムライト（3Al₂O₃·2SiO₂）、コージェライト（2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂）のうち少なくとも一種のセラミック粉末、SiO₂·B₂O₃·Na₂O系、SiO₂·B₂O₃·K₂O系、SiO₂·B₂O₃·Li₂O系、SiO₂·B₂O₃·ZnO系等の硼珪酸ガラスのうち、少なくとも1種以上のガラスセラミック粉末より選ばれる。又これらのガラスセラミックがCu、Ag、Au等の融点より低温で焼成可能な非結晶性又は結晶性ガラスセラミックであることが好ましく、又焼結後にクリストバライトが生成しにくい成分が好ましい。このセラミック粒子は球状、粉碎状のもの等が使用される。微細なスルーホール加工を必要とする場合に

は、グリーンシート用セラミック粉末の平均粒径は、一般的に10μm以下、更に好ましくは5μm以下が望ましい。

【0026】本発明に用いられる溶剤としては、バインダを溶解または分散させるもので、少なくとも一種以上の有機溶剤又は、水、水及び少なくとも一種以上の有機溶剤から選ばれる。

【0027】セラミック用分散剤は、必要に応じて用いられ、セラミック粉末同士が凝集しにくくし、スラリの流動を容易にするものである。セラミック用分散剤は溶剤に溶解又は分散した溶液に、セラミック粉末を添加して使用する。

【0028】次に、導体回路パターン付支持体と導体穴埋めグリーンシートとを前記接着層を介して位置合わせの後、所定の温度、圧力で圧着する。この圧着体のグリーンシート面と側面を治具等によりカバーしてエッティング液が侵入しないようにし、圧着体を、バリア層には影響を与えず、キャリア層のみを溶解するエッティング液で浸漬、パドル、スプレー等の方法によりキャリア層を溶解、除去する。

【0029】次にこれを水によりリノスした後、乾燥する。更に、導体回路パターン層には影響を与えず、バリア層のみを溶解するエッティング液で浸漬、パドル、スプレー等の方法によりキャリア層を溶解、除去する。これを水によりリノス、乾燥した後に治具を取り外し、所定の大きさに切断する。

【0030】また、バリア層が無い場合は、キャリア層の除去だけでよい。

【0031】こうして回路形成されたグリーンシート数層から数十層を積層し、温度80～150℃、圧力10～300Kg f/cm²で熱プレス圧着する。得られた積層体を所定の形状、大きさになるように切断する。これを、上記導体の種類によって焼成温度が異なる（一般には導体の融点以下で焼成）が、面方向を拘束する力を加えながら、即ち、厚さ方向に荷重を加えながら焼成する。上記導体の種類によって焼成温度が異なるが、空気中、あるいは非還元性雰囲気中で焼成することによって多層配線セラミック基板が製造される。

【0032】以下に発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】

【実施例】（実施例1～3）

（導体回路付支持体の作製）図1を参照して説明する。図1(a)に示す210mm角の電解法にて作製したキャリア層1/バリア層2/導体回路パターン層3がCu/Ni/Cu（厚さ：35μm/1μm/5μm）である3層の金属箔である支持体4のパターン層上に、感光性ドライフィルム5をラミネートし(b)、所定の導体回路パターンになるように感光性ドライフィルムを露光、現像、リノス、乾燥する工程(c)を経て、液温50℃にて塩化アンモニウムを

主成分とするエッティング液で配線幅50、40、30μmになるようにエッティングした(d)。このようにして導体回路パターン付支持体41を作製した(e)。

【0034】次に、パターン上に接着層を形成した。接着剤として濃度30wt%のポリメタクリル酸ブチルのブチルアルコール溶液をドクターブレード法により塗布し、乾燥することにより厚さ20μmの接着層6を形成した(f)。

【0035】（グリーンシートの作製）図2を参照して説明する。

【0036】ガラスセラミックグリーンシート用粉末として、全体組成として硼珪酸ガラス(SiO₂ 84%，B₂O₃ 9%，K₂O 4%，Al₂O₃ 3%) 50wt%、ムライト50wt%の成分を有する平均粒径5μm以下のセラミック粉末100重量部、ブチルアルコールとイソブチルメチルケトン溶剤150重量部、ポリメタクリル酸ブチル8重量部、及び可塑剤を加えてこれをアルミナ製内張り容器、アルミナ製ボールを用いたボールミル7にて24時間混練した(g)。

【0037】このようにしてセラミック前駆体組成物であるスラリ8を作製した後、これから減圧で脱泡した。更に減圧濃縮によりスラリ8の粘度を調整して1000～5000cPとし、ドクターブレード型キャスト装置9を用い、ポリエスチルフィルム上に塗布して100℃で乾燥し、グリーンシート10を作製した(h)。

【0038】このグリーンシートをパンチ金型を用いて、210mm×210mm角に切断し、ガイド用の穴を施した。その後、このガイド用の穴11を利用してグリーンシートを固定し、パンチ(12)法により所定位置にビアホール13を打ち抜いた(i)。

【0039】銅粉100重量部、エチルセルローズ2重量部、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオールモノイソブテレート10重量部からなる銅ペースト14を、グリーンシートのビアホールに充填し、穴埋めグリーンシート101を作製した(j)。

【0040】（導体回路付グリーンシートの作製）図3～図4を参照して説明する。穴埋めグリーンシート101のビアホール部の導体と上記導体回路パターン付支持体41の一部と接続するように位置合わせしめて加熱(80℃)圧着(圧力：50Kgf/cm²)し、圧着体を得た(k)。この圧着体にエッティング用のポリエスチル製の枠16を貼り付け、キャリア面を下に向け、(l)に示すようにスプレーにて下から塩化アンモニウムを主成分とするエッティング液17を吹き付けて、Cuキャリア層1を溶解、除去し、水にてリノス、乾燥した。更に、硝酸を主成分とするエッティング液18を同様にNiバリア層吹き付けて(m)、Niバリア層を溶解、除去し、水にてリノス、乾燥した。圧着体を200mm×200mm角に切断して枠から離して導体回路付グリーンシート102を作製した(n)。

【0041】（セラミック多層配線基板の製造）導体回

路付グリーンシート102をガイド用の穴11の位置を合わせて40枚を積層し、130°C、120Kgf/cm²の圧力にて熱プレス圧着を行なった(o)。得られた積層体103を必要な形状に切断し、150mm×150mm角のグリーンシート積層体とし、圧着体の厚さ方向に荷重を加えながら、窒素-水蒸気の混合雰囲気焼成炉内にて850°C、12時間の脱バインダを行ない、続いて950~1000°Cで2時間焼成し、側面を切断、表裏面を研磨することにより120mm×20mm角、厚さ7mmのセラミック多層配線基板104を製造した(p)。

【0042】(評価) 焼結後の基板について、配線幅、配線厚さ(基板断面測定)、転写状況、比抵抗(4端子法測定)、断線発生率(導通の有無)を測定した。その結果を表1に示す。

【0043】(実施例4~6)

(導体回路付支持体の作製) 図5を参照して説明する。厚さ5μmのNi箔(バリア層)19に厚さ100μmのポリビニルアルコールのフィルム(キャリア層)20と、Ni箔の反対面にを感光性ドライフィルム21をラミネート(q)し、感光性ドライフィルムを露光、現像、リヌス、乾燥工程を経て、更にNi箔を導電膜としてCuメッキを行い、感光性ドライフィルムを完全に除去することにより、配線幅50、40、30μmのパターンを持つ導体回路パターン付支持体を作製した(r)。次に、パターン上に接着層22を実施例1と同様にして形成した(s)。

【0044】(グリーンシートの作製) 実施例1と同様にして実験を行ない、グリーンシートを作製した。

【0045】(導体回路付グリーンシートの作製) グリーンシートのビアホール部の導体と上記導体回路パターン付支持体の一部と接続するように位置あわせしめて加熱(80°C)圧着(圧力:50Kgf/cm²)し、圧着体を得た。この圧着体にエッティング用のポリエステル製の枠を貼り付け、キャリア面を下に向け、図に示すように塩化アンモニウムを主成分とするエッティング液をスプレーにて下からを吹き付けて、Cuキャリア層を溶解、除去し、水にてリヌス、乾燥した。圧着体を200mm×200mm角に切断して枠から離して導体回路付グリーンシートを作製した。

【0046】(セラミック多層配線基板の製造) 実施例1と同様にして実験を行ない、導体回路付グリーンシートよりセラミック多層配線基板を作製した。諸物性は表1に示す。

【0047】(実施例7~9)

(導体回路付支持体の作製) 図6を参照して説明する。

【0048】厚さ35μmのCu箔(キャリア層)23上に接着剤として濃度30wt%のポリメタクリル酸ブチルのブチルアルコール溶液をドクターブレード法により塗布し、乾燥することにより厚さ20μmの接着層24を形成した(t)。この接着層上に厚さ12μmのCu箔(パターン

層)25とその上に感光性ドライフィルム26を同時にラミネートし(u)、感光性ドライフィルムを露光、現像、リヌス、乾燥工程を経て、液温50°Cにて塩化アンモニウムを主成分とするエッティング液で配線幅50、40、30μmになるようにエッティングすることにより、導体回路付支持体を作製した(v)。

【0049】(グリーンシートの作製) 実施例1と同様にして実験を行ない、グリーンシートを作製した。

【0050】(導体回路付グリーンシートの作製) グリーンシートのビアホール部の導体と上記導体回路パターン付支持体の一部と接続するように位置あわせしめて加熱(80°C)圧着(圧力:50Kgf/cm²)し、圧着体を得た。この圧着体にエッティング用のポリエステル製の枠を貼り付け、キャリア面を下に向け、図に示すように塩化アンモニウムを主成分とするエッティング液をスプレーにて下からを吹き付けて、Cuキャリア層を溶解、除去し、水にてリヌス、乾燥した。圧着体を200mm×200mm角に切断して枠から離して導体回路付グリーンシートを作製した。

【0051】(セラミック多層配線基板の製造) 実施例1と同様にして実験を行ない、導体回路付グリーンシートよりセラミック多層配線基板を作製した。諸物性は表1に示す。

【0052】(比較例1) 実施例1で作製したガラスセラミックグリーンシートをパンチ金型を用いて、210mm×210mm角に切断し、ガイド用の穴を施した。その後、このガイド用の穴を利用してグリーンシートを固定し、パンチ法により所定位置にビアホールを打ち抜いた。銅粉末100重量部、エチルセルローズ2重量部、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオールモノイソブテレート10重量部からなる銅ペーストを、グリーンシートのビアホールに充填した。

【0053】次に、グリーンシート表面に銅ペーストを用いてスクリーン印刷法により、回路パターンを形成した。このように配線幅80μm、配線厚さ20μmの導体回路形成されたグリーンシートをガイド用の穴の位置を合わせて40枚を積層し、130°C、120Kgf/cm²の圧力にて熱プレス圧着を行なった。

【0054】得られた積層体を必要な形状に切断し、150mm×150mm角のグリーンシート積層体とし、圧着体の厚さ方向に荷重を加えながら、窒素-水蒸気の混合雰囲気焼成炉内にて850°C、12時間の脱バインダを行ない、続いて950~1000°Cで2時間焼成し、側面を切断、表裏面を研磨することにより120mm×120mm角、厚さ7mmの多層配線セラミック基板を製造した。

【0055】焼結後の基板について、配線幅、配線厚さ(基板断面測定)、転写状況、比抵抗(4端子法測定)、断線発生率(導通の有無)を測定した。その結果を表1に示す。

【0056】(比較例2)

(導体回路付グリーンシートの作製) ポリエチレンテレフタレート基材上に、10wt%ポリビニルブチラール溶液をコーティングし、膜厚12μmの銅箔をラミネートした。銅箔面上に感光性ドライフィルムをラミネートし、所定の導体回路パターンになるように感光性ドライフィルムを露光、現像、 rinsing、乾燥工程を経て、液温50°C中、37%の塩化第二鉄エッティング液で配線幅40μmになるようにエッティングした。このようにして導体回路パターン転写用基材を作製した。

【0057】次に、ガラスセラミックグリーンシート用粉末として、全体組成として硼珪酸ガラス (SiO₂ 84%, B₂O₃ 9%, K₂O 4%, Al₂O₃ 3%) 50wt%、ムライト50wt%の成分を有する平均粒径5μm以下のセラミック粉末100重量部、ブチルアルコールとイソブチルメチルケトン溶剤150重量部、ポリメタクリル酸ブチル8重量部、及び可塑剤を加えてこれをアルミナ製内張り容器、アルミナ製ボールを用いたボールミルにて24時間混練した。

【0058】このようにしてセラミック前駆体組成物であるスラリを作製した後、これから減圧で脱泡した。更に減圧濃縮によりスラリ混合液の粘度を調整して1000~5000cPとし、ドクターブレード型キャスト装置を用い、ポリエチルフィルム上に塗布して100°Cで乾燥し、グリーンシートを作製した。グリーンシートをパンチ金型を用いて、200mm×200mm角に切断し、ガイド用の穴を施した。

【0059】その後、このガイド用の穴を利用してグリーンシートを固定し、パンチ法により所定位置にビアホールを打ち抜いた。銅粉末100重量部、エチルセルローズ2重量部、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート10重量部からなる銅ペーストを、グリーンシートのビアホールに充填した。ビアホール部の導体と上記導体回路パターンの一部と接続するように位置あわせしめて加熱(120°C)圧着(圧力: 100Kgf/cm²)する。この熱圧着時に銅回路パターンが熱剥離性接着剤から剥がれ、グリーンシートに接着して導体回路付グリーンシートが製造される。

【0060】(セラミック多層配線基板の製造) 導体回路付グリーンシートをガイド用の穴の位置を合わせて40枚を積層し、130°C、120Kgf/cm²の圧力にて熱プレス圧着を行なった。得られた積層体を必要な形状に切断し、150mm×150mm角のグリーンシート積層体とし、窒素-水蒸気の混合雰囲気焼成炉内にて850°C、12時間の脱バインダを行ない、続いて950~1000°Cで2時間焼成し、側面を切断、表裏面を研磨することにより120mm×120mm角、厚さ7mmのセラミック多層配線基板を製造した。

【0061】焼結後の基板について、配線幅、配線厚さ(基板断面測定)、転写状況、比抵抗(4端子法測定)、断線発生率(導通の有無)を測定した。その結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

表1

実施例	配線幅 (μm)	配線膜厚 (μm)	転写状態	配線の比抵抗値 (μΩ · cm)	断線発生率 (%)
1	50	5	良好	1.8	0
2	40	5	良好	1.8	0
3	30	5	良好	1.8	0
4	50	18	良好	1.8	0
5	40	12	良好	1.8	0
6	30	10	良好	1.8	0
7	50	12	良好	1.8	0
8	50	12	良好	1.8	0
9	50	12	良好	1.8	0
比較例1	80	10	—	3.5	20
比較例2	50	12	不良	1.8	30

【0063】

【発明の効果】以上詳述したように本発明により所期の目的を達成することができた。すなわち導体回路パターンを作製したパターン付支持体からグリーンシートにパターンを転写する際に、支持体、即ち、キャリア層及びバリア層、又はバリア層が無い場合はキャリア層のみを、エッティング液等で溶解、除去することによりグリ

ーンシートにダメージを与えず、低抵抗の微細な回路パターンを高精度にグリーンシート上に形成できる。このように得られた導体回路付グリーンシートを互いに整合するように重ね合わせて加熱圧着し、重ね合わせセラミックのX及びY方向の収縮を制限し、Z(厚さ)方向に荷重を加えながら焼結しているためにX、Y方向の焼結収縮がなく、半導体素子の基板へ接続位置のずれ、内部配

線の位置ずれが認められない。したがって、高密度で電気的特性の優れたセラミック多層配線基板として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例の導体回路付支持体の製造プロセスを示す断面図。

【図2】本発明実施例のグリーンシートの製造プロセスを示す一部断面図を含む斜視図。

【図3】本発明実施例の導体回路付グリーンシートの製造プロセスを示す断面図。

【図4】本発明実施例のセラミック多層配線基板の製造プロセスを示す断面図。

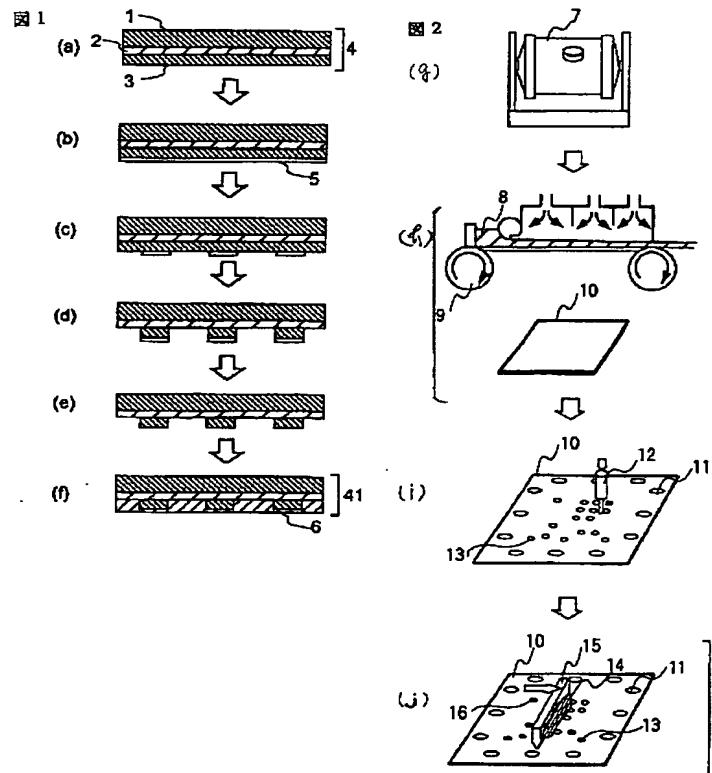
【図5】本発明実施例の導体回路付支持体の製造プロセスを示す断面図。

【図6】本発明実施例の導体回路付支持体の製造プロセスを示す断面図。

【符号の説明】

- 1 ……キャリア層、
- 2 ……バリア層、
- 3 ……パターン層、
- 4 ……支持体、
- 4 1 ……導体回路パターン付支持体、
- 5 ……感光性ドライフィルム、
- 6 ……接着層、

【図1】



7 ……ポールミル、

8 ……スラリ、

9 ……ドクターブレード型キャスト装置、

10 ……グリーンシート、

11 ……ガイド用の穴、

12 ……パンチ、

13 ……ビアホール、

14 ……銅ペースト、

101 ……穴埋めグリーンシート、

16 ……エッティング用ポリエステル製枠、

17 ……キャリア層用エッティング液、

18 ……バリア層用エッティング液、

102 ……導体回路付グリーンシート、

103 ……積層体、

104 ……セラミック多層配線基板、

19 ……バリア層、

20 ……キャリア層、

21 ……感光性ドライフィルム、

22 ……接着層、

23 ……キャリア層、

24 ……接着層、

25 ……パターン層、

26 ……感光性ドライフィルム。

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

20

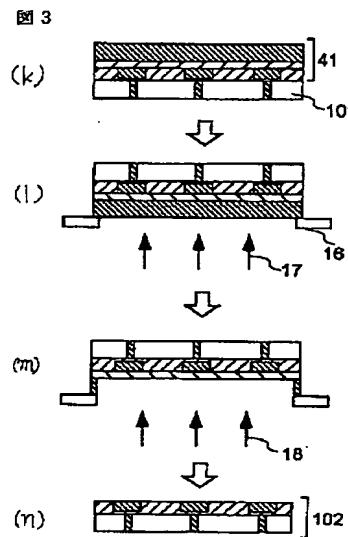
20

20

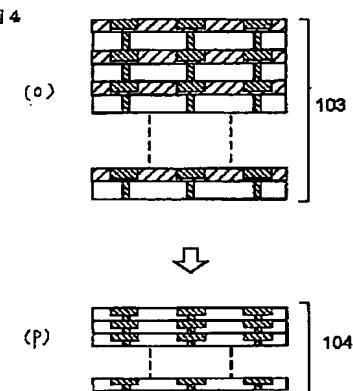
20

20

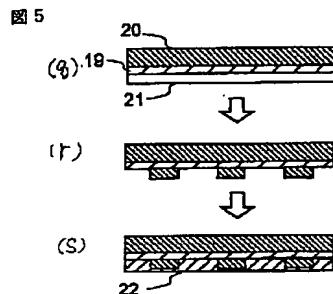
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 真人

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 石原 昌作

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株
式会社日立製作所生産技術研究所内

(72)発明者 千石 則夫

神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日
立製作所汎用コンピュータ事業部内

(72)発明者 田上 文一

神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日
立製作所汎用コンピュータ事業部内

(72)発明者 福富 直樹

東京都港区芝浦4丁目9番25号 日立化成
工業株式会社工業材料事業本部内

F ターム(参考) 5E343 AA07 AA23 BB24 BB67 BB72

CC01 DD43 DD52 DD56 DD76

ER35 GG08 GG13

5E346 AA43 CC08 CC17 CC18 CC32

CC37 CC41 DD44 DD45 EE13

EE23 EE29 FF04 FF18 GG08

GG14 GG15 GG18 GG19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.